

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-255538

(43)公開日 平成5年(1993)10月5日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 1/00	L A D	7415-4 J		
	L A L	7415-4 J		
A 2 3 L 1/03		8214-4 B		
1/24	A	8114-4 B		
A 6 1 K 7/00	J	9165-4 C		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-201058	(71)出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日	平成4年(1992)7月28日	(72)発明者	小室 雄一 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 旭化成 工業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平3-192831	(72)発明者	山本 勝男 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成 工業株式会社内
(32)優先日	平3(1991)8月1日		
(33)優先権主張国	日本(JP)		

(54)【発明の名称】 微粒化セルロース懸濁液組成物

(57)【要約】

【構成】 積算体積50%の粒径が0.3~6 $\mu$ mであり、かつ3 $\mu$ m以下の粒子の積算体積割合が25%以上の微粒化セルロース系素材を2~25重量%と、粘性指数100以上の親水性高分子を0.16重量%以上含有する微粒化セルロース懸濁液組成物。

【効果】 微粒化セルロース系素材の懸濁液の長期保存後の離水を防止し、また塩類と併利用時の安定性の低下を防止し、利用価値を広めることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 積算体積50%の粒径が0.3~6 $\mu$ mであり、かつ3 $\mu$ m以下の粒子の積算体積割合が25%以上である微粒化セルロース系素材を2~25重量%、粘性指数100以上の親水性高分子を0.16重量%以上含有することを特徴とする微粒化セルロース懸濁液組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、微粒化セルロース懸濁液組成物に関し、食品を初め、化粧品、塗料コーティング分野等の工業用分野に於ける素材として広く使われる。

## 【0002】

【従来の技術】セルロースを微細な粒子に粉碎することは難しく、常法、例えばボールミルやハンマーミル、ジェットミル、コロイドミル、三本ローミル、ホモジナイザー等で粉碎しても平均粒径が10 $\mu$ m近辺までしか微細化されなかった。最近、本発明者らによる特開平3-163135号公報の方法により、レーザー光散乱法測定による積算体積50%の粒径が6 $\mu$ m以下のものまで得られるようになった。

【0003】セルロースを水中で湿式粉碎して、6 $\mu$ m以下の積算体積50%粒径とすると、流動性を失い、粘稠で滑らかなペースト状となり、水とセルロース微粒子が一体となって安定した懸濁液となる。この安定性は積算体積50%の粒径が0.3~6 $\mu$ mで優れた値を示し、特に粒径が0.5~4 $\mu$ mでは極めて良好な安定性を示すことが見出された。ここで云う安定性とは、例えば懸濁濃度を薄めていって円柱管に入れ放置した後の沈降程度などによって評価され、沈降しにくい程安定である。

【0004】積算体積50%の粒径が0.3~6 $\mu$ mであり、かつ3 $\mu$ m以下の粒子の積算体積が25%以上に微粒化されたセルロース系素材を含有する水懸濁液は上記安定性は良好だが、塩類を混入させて応用利用を図る場合、例えば、食品用途で調味料として食塩を添加して加工食品を調製する場合などは、前記安定性が低下する傾向があった。また、水懸濁液そのものも容器中にて長期保存しておく、僅かではあるが表層に離水が発生する場合があります、商品価値を低下させるという問題点を有していた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、微粒化セルロース系素材の懸濁液の長期保存後の離水現象を防止し、塩類と併用する場合の安定性が改善された微粒化セルロース懸濁液組成物を提供しようとするにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課

題を解決する為に、鋭意検討を重ねた結果、セルロース系素材の滑らかなペースト状懸濁液でかつ安定性の優れた組成物を見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、積算体積50%の粒径が0.3~6 $\mu$ mであり、かつ3 $\mu$ m以下の粒子の積算体積割合が25%以上である微粒化セルロース系素材を2~25重量%、粘性指数100以上の親水性高分子を0.16重量%以上含有することを特徴とする微粒化セルロース懸濁液組成物、である。

10 【0007】本発明において、粒径の測定は後述のようになされるが、積算体積50%の粒径とは、粒子全体の体積に対して積算体積が50%になるときの粒子の球形換算直径のことで、メジアン径とも呼ばれる。また、3 $\mu$ m以下の粒子の積算体積割合とは、3 $\mu$ m以下の粒子の合計体積の全粒子の合計体積に対する割合を百分率で示した値のことである。

20 【0008】本発明における微粒化セルロース系素材は、上記積算体積50%の粒径が0.3~6 $\mu$ mであり、かつ3 $\mu$ m以下の粒子の積算体積割合が25%以上である必要があり、この範囲を外れた懸濁液組成物は、食品への添加剤として用いられる場合には、ざらつき感、異物感が拭いきれず、また、保水性、粘性、分散安定性が劣る。

30 【0009】本発明の微粒化セルロース懸濁液組成物は、微粒化セルロース系素材の含有量が2~25重量%である必要がある。2重量%より少ないと粘度が高くなり素材としての商品利用価値も低く、また輸送にあたって無駄が多い。また、微粒化セルロース系素材の含有量が25重量%を越えると、かえって固くなりすぎて扱いにくい。

40 【0010】本発明で用いられるセルロース系素材とは、セルロースを含有する素材を表すものである。例えば、木材パルプ、リンターパルプ、竹パルプ、バガスパルプのような脱リグニン処理を施した精製パルプ、コットン繊維、コットンリンター、麻繊維のようなセルロース系天然繊維、又はそれらに脱リグニン処理を施した精製天然繊維、ビスコースやセルロース銅アンモニア溶液から凝固再生された再生セルロース成形物、穀物又は果実由来の食物繊維（例えば、小麦フスマ、えん麦フスマ、とうもろこし外皮、米ぬか、ビール粕、大豆粕、えんどう豆繊維、おから、リング繊維、ビート繊維など）、木材及び稲ワラに代表されるようなリグノセルロース材料などである。

50 【0011】本発明の微粒化セルロース懸濁液組成物は、粘性指数100以上の親水性高分子を0.16重量%以上含有することを必須とする。それによって本発明の組成物は塩類と混合しても高度な安定性を示し、また、長期保存時でも離水現象を起こすことがなくなる。本発明でいう粘性指数とは、2重量%濃度の水溶液、又は水膨潤液の20℃での粘度をセンチポアズで表わした

値をいう。

【0012】含有する親水性高分子の粘性指数が100を下廻る場合は、本発明の組成物の作用効果である高度の安定性は見られない。また、本発明の微粒化セルロース懸濁液組成物は、親水性高分子の含有割合が、0.16重量%以上であることが必要である。含有割合は高いほど組成物の安定性が向上するが、25重量%を超えた場合には、それ以上含有量を増やしても安定性にはあまり影響がない。

【0013】本発明に用いる親水性高分子とは、水に溶解したり膨潤したりして高粘度の液状をなすもので、例えばカルボキシメチルセルロースナトリウム塩、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースカルシウム塩等のセルロース誘導体、デンプングリコール酸ナトリウム、デンプンリン酸エステルナトリウム、水溶性デンプン等のデンプン類、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレン誘導体等の有機合成化合物、アルギン酸、プルラン、ペクチン、ラムザンガム、グアガム、サイリウムシードガム、ジュランガム、タマリンドシードガム、トラガントガム、トリアカンソスガム、タラガム、カラヤガム、キサナンタンガム、カラギナン、ウェランガム、粉アメ、デキストラン、水膨潤性粘土鉱物等の天然物等の中から選ばれる。

【0014】本発明の微粒化セルロース懸濁液組成物に使用する分散媒としては、高度に微粒化されたセルロースが分散され得る任意の分散媒が適用できるが、好ましくは水であり、その他ジメチルスルホキシドなどの極性分散媒、プロピレングリコール、グリセリンなどの親水性分散媒があるが、その用途等に応じて適宜選択できる。また、腐敗を防ぐ目的で少量の酸、アルカリ、アルコール、防腐剤、殺菌剤などを混入させることや、水分活性を下げるために塩類、糖類などを添加したり、粘度調整のために天然ガム類や合成糊料を添加することも可能であり、更には低粘性物のオリゴ糖、デキストリンなど、その他の第3物質を混入させることを何ら制限するものではない。

【0015】また、本発明の微粒化セルロース懸濁液組成物は、通常の冷凍耐性を付与できる物質を混入させて／もしくは混入させないで、本発明の組成物を凍結させることもできる。この場合、解凍して後に懸濁液に戻した組成物は本発明の組成物に含まれる。本発明の微粒化セルロース懸濁液組成物は、微粒化セルロース系素材を微粉砕して得られる懸濁液に所定の親水性高分子を加えるか、又は微粉砕前に所定の親水性高分子を加えておいて後に粉砕することによって得られる。

【0016】微粒化セルロース系素材（あるいは微粒化セルロース系素材に所定の親水性高分子を加えたもの）

を得る方法としては、特開平3-163135号公報等の方法が挙げられる。以下に、本発明に用いる微粒化セルロース系素材の製造で使用する媒体攪拌湿式粉砕装置の一例を図1に基づいて詳しく説明する。

【0017】媒体攪拌湿式粉砕は、媒体を密閉容器に入れ、内蔵する回転翼であるローター3の高速回転による攪拌によってこの媒体に強制的な運動を与え、ここに前処理したセルロース系素材を含む懸濁液を強制通過させて、セルロース系素材を粉砕するものである。媒体には、直径0.3～6mmのセラミックス又は金属ビーズが好ましい。

【0018】媒体の径が0.3mmより小さくなると容器から排出する時の分類が困難となり、6mmより大きくなると粉砕効果が落ちる。特に、硬度の高いアルミナビーズ、炭化ケイ素ビーズ、チッ化ケイ素ビーズ、ジルコンビーズ、ジルコニアビーズや超硬ステンレスビーズなどが好んで用いられるが、ガラス製ビーズでも差し支えない。

【0019】ステーター（容器）2は、円筒状のものが一般的であり、内部にローター（回転翼）3が内装されている。ローターの形状は、ピンタイプのものやディスクタイプのもの等種々の形状が工夫されているが、円筒部からもピンが出ている型のものも用いる。ローターは高速で回転するが、その周速は5m～18m/秒の範囲が一般的である。

【0020】このような容器の中に、媒体としてのビーズを60～90%の容量に充填するのが一般的である。ローターを回転させることにより、媒体同士が強烈に運動し、この摩擦作用によってセルロース系素材を粉砕する。連続運転の場合には、セルロース系素材の懸濁液はポンプで強制的に容器内に押し込めてもよい。容器には、押し込み口1と反対の位置には排出口4が設けられており、押し込められた量だけ排出口より排出されるように構成されている。一方、バッチ運転の場合は開放型容器が一般的に使用される。

【0021】懸濁液は、容器内で強烈な摩擦効果を受けて微粒化されるが、同時に攪拌熱も発生して温度が上昇する。従って、この発熱を吸収する目的で、容器の外側には冷却ジャケット5が取り付けられてある。また、ローターも冷却出来るようになっているものも用いることができる。1回の通過で微粒化が不十分な場合は、繰り返し処理を行ってもよい。

【0022】媒体と一緒に懸濁液を排出し、容器外部でスクリーンにより媒体を分離し、目的とする懸濁液のみを得るやり方もある。ローターとしては、ステーターの内壁とあるクリアランスを設けられるように設計されたローターを高速回転することによってローターとステーターの比較的狭い間に存在する媒体に運動を与える方式もある。媒体同士の接触面積をかせぐために、円柱状の媒体が使われる場合もある。

【0023】本発明に用いるセルロース系素材は、粉碎前に酸加水分解、アルカリ酸化分解、酵素分解、スチームエクスプロージョン分解、水蒸気蒸煮のうちの1つ又は2つ以上の組み合わせ処理である前処理を施すことが好ましい。これらの中、酸加水分解では、硫酸、塩酸、もしくはリン酸のような鉱酸を使用することが好ましく、酸濃度は例えば0.2～20重量%、温度は70℃以上、時間は27分以上である。アルカリ酸化分解には、アルカリ性塩素酸塩、アルカリ性亜鉛素酸塩、アルカリ性次亜塩素酸塩、アルカリ性過ホウ素酸塩、アルカリ性過ヨウ素酸塩などのいずれかのアルカリ処理も可能であり、アルカリ源としては苛性ソーダや苛性カリの使用が一般的であり、さらに酸化分解時のアルカリ温度は2重量%以上が好ましい。アルカリ温度が高い時は、使用する酸化剤の量は少なくとも分解反応が早く進行するが、一般的には溶液に対して1重量%以上あればよい。

【0024】また、アルカリセルロースとして酸素で分解してもよく、この場合には12～23重量%の苛性ソーダ溶液に浸漬してセルロースをアルカリセルロースとした後、圧搾・破碎し、含酸素雰囲気中で放置して解重合を起こさせるのが一般的である。スチームエクスプロージョン分解や水蒸気蒸煮の場合には、原料を压力容器に封入し、次いで高压水蒸気を压力容器内に直接吹き込んで原料を高温・高压状態に保つことにより、解離した水及び生成した木酸成分の影響でpHが下がって自動酸加水分解が行われる。従って、処理温度は鉱酸による酸加水分解よりも高くするのが一般的であり、130～250℃とするのが好ましい。処理時間は木酸の生成量に解重合速度が大きく影響されるので一概には言えないが、一般的には2分間以上を必要とする。また、セルロース系素材に酸をあらかじめ含浸させておいて水蒸気加熱を行い、解重合を促進させることも可能であり、この場合はより低温で解重合が可能である。

【0025】前処理後のセルロース系素材は、一旦乾燥してもよいが、最終的に水性懸濁液を得ようとする場合には乾燥しないでもよい。前処理により、セルロース系素材に酸、アルカリ、酸化剤、酵素等の物質が残存している場合は、中和、洗浄及び脱塩等の操作を加えて残存物質を除去することも、場合によっては必要である。セルロース系素材にこれら前処理を施すと、セルロース系素材は解重合されて一様に脆くなり、微粒化され易くなる。従って、前処理後のセルロース系素材の懸濁液は分散性が向上し、好ましくは軽い攪拌（例えば、ウルトラディスパーサー攪拌、ホモジナイザー攪拌、超音波攪拌、コロイドミル攪拌、リフアイナーによる叩解処理、各種ホモジナイザーや離解機による処理、バルパー処理等）によって容易に比較的安定な懸濁液を作り得る。こうすることにより、媒体攪拌湿式粉碎装置への懸濁液の供給もスムーズとなり、媒体への噛み込み不良も発生せず、かつ微粒化も本発明に用いる粒径まで容易に行い得

る。

【0026】セルロース系素材のセルロース成分の重合度を300以下にすると、粉碎操作もやり易く、また微粒化もよりスムーズに行い得る。また、粉碎操作により重合度は5～40程度低下する。媒体攪拌湿式粉碎装置へ供給する懸濁液は、通常は水を溶媒とする懸濁液が便利であるが、アルカリ液、酸性液、油性液、あるいは有機溶剤液であってもよく、その種類と組合せを限定するものではない。

10 【0027】前処理の終わったセルロース系素材は、あるものは乾燥状態であり、あるものは懸濁状態であり、あるものは液中分散状態であるので、場合によっては脱液または加液して懸濁液の懸濁濃度を本発明に用いる適正範囲の濃度にまで調整することが好ましい。懸濁濃度が高すぎると、媒体攪拌湿式粉碎装置内で粘度が高くなりすぎて送液が難しくなると同時に、排出抵抗が増し、事実上装置が運転不能となる。懸濁濃度が低すぎると、媒体攪拌湿式粉碎装置運転上や粉碎効果に問題はないが、得られた製品が稀薄分散液となり用途が限定される。粉碎前に、前もって最終製品の希望濃度に調整しておく方がやり易く、微粒化後に濃度調整を行おうとするのは得策とは言えない。

20 【0028】高压均質化処理又はコロイドミル処理を前処理後に施すと、セルロース系素材は或る程度にまで微小化するので、後から行われる媒体攪拌湿式粉碎がスムーズに実施可能となり、本発明に用いる微粒子化セルロース系素材を得るに当たっての、媒体攪拌湿式粉碎時間を短縮できる。ここで言う高压均質化処理とは、乳製品業者などで広く使われているエマルジョンおよび分散体製造用の処理をいい、その作動機構については良く知られており、例えばChemical Engineering 13 (5) 86-92 (1974)に記載されている。処理圧力は200 kg/cm<sup>2</sup>以上が好ましく、更に好ましくは400 kg/cm<sup>2</sup>以上であり、該装置に2回以上通過させることが好ましい。

30 【0029】また、コロイドミル処理とは、金属製又はセラミック製のローターを高速回転させ、ローターとわずかな隙間で隙間を保ったステーターとの間で、高剪断力を発生させて摩砕粉碎する処理をいうが、この場合ローターの最大速度は300 m/分以上とすると効果的である。脱液又は加液して懸濁濃度を調整する場合には、この工程の後に、つまり媒体攪拌湿式粉碎する工程の前に、高压均質化処理又はコロイドミル処理を施しても効果は同様である。更には、前処理後の含水率が低い時には、高压均質化処理またはコロイドミル処理時に装置内に詰まりを起こし易いので、先立って加液して、懸濁濃度を2.0%～25%の適正範囲に調整することの方が得策である。

40 【0030】媒体攪拌湿式粉碎する工程の後に高压均質化処理又はコロイドミル処理またはその他の機械処理を

施す事も自由である。媒体攪拌湿式粉碎装置中の、懸濁液中のセルロース系素材は、極めて小さな粒子にまで微粒化されて、積算体積50%の粒径は $6\mu$ 以下に、場合によっては $1\mu$ 以下になる。従って、懸濁液は流動性のない粘稠なペースト状の懸濁液となって粉碎機より排出される。例えば、或る条件では、粉碎装置へ投入前の懸濁液は548センチポイズの低粘度であったものが、粉碎装置から排出された時には90000センチポイズ以上のペースト状の懸濁液となって出てくる。

【0031】水性懸濁液として粉碎した後、これを非水性の分散媒に置換することも可能である。これには、水と相溶性の有るアセトン、アルコール等で一旦置換した後に、目的とする非水性分散媒に置換すればよい。一般的に水性懸濁液から非水性懸濁液へと置換した場合には、水で膨潤していた微粒子が脱膨潤して収縮し、見掛けの粒径が小さくなり粘度が上昇する場合が多い。

【0032】本発明の微粒化セルロース懸濁液組成物は、長期保存後も離水現象はみられず、また希釈しても容易に自然沈降を起こさず、さらに希釈液に塩類を添加しても容易に沈降を起こさない。微粒化セルロース懸濁液組成物は、その滑らかな舌ざわりとボディ感の為、食品分野では例えばノンオイルドレッシング用素材として指向されている。

【0033】フレンチタイプのノンオイルドレッシングを調製する場合、積算体積50%の粒径が $0.3\sim 6\mu$ であり、かつ $3\mu$ 以下の粒子の積算体積割合が25%以上の微粒化セルロース系素材を12.5重量%、粘性指数が3000の親水性高分子を0.2重量%含有する本発明の懸濁液組成物を30部、水37.64部、醸造酢23.55部、液糖2.5部、調味料他6.31部を混合攪拌すると、ボディ感が有り滑らかな食感のドレッシングが得られるが、さらに、調味料として食塩を0.5~1部配合させるのが普通であり、この場合でも、安定性の向上したノンオイルドレッシングが得られる。

【0034】その他の応用食品、例えばマヨネーズやファットスプレッド等に於ても食塩添加が不可欠であり、安定性の向上の点で、本発明の微粒化セルロース懸濁液組成物は有利である。

#### 【0035】

【実施例】本発明を下記の実施例により説明するが、これらは本発明の範囲を制限するものではない。なお、物性の測定は下記の方法で行った。

(1) 積算体積50%の粒径、 $3\mu$ 以下の粒子の積算体積割合

島津製作所製レーザー回折式粒度分布測定装置(SALD-1100型)を用いて、測定に供する懸濁液を蒸留水でセルロース系素材の濃度が0.1重量%になるように希釈し、装置に内蔵する超音波発信器で粒子の2次凝集を壊した状態で測定する。

【0036】測定にあたっては、測定レンジを $0.1\sim 45\mu$ mに設定し、これにより、ミー(Mie)散乱理論式(測定装置中に組み込まれている)から導き出された散乱強度と粒子径の関係を用いて計算される。また屈折率は $1.7-0.2i$ の標準屈折率用を選択することとし、粒度分布を求める計算方法は最小二乗法理論を使った直接計算法を使うこととする。

【0037】1つの試料に対する測定回数は7回に指定し、測定間隔は2秒とする。セルロース系素材の濃度が0.1重量%に蒸留水で均一に希釈された試料は、フローセルを利用して測定されるが、内蔵された超音波発信器は常時オンとし、少なくとも1分以上は超音波をあてて凝集を防止した後に測定を行う。

#### (2) 離水量

30日間室温放置後の離水量で表わす。また、遠心分離機を用いて10000rpm×30分間後の離水量を加速離水量として表わす。

#### 【0038】(3) 水希釈の沈降体積割合

純水で希釈して微粒化セルロース系素材の濃度を0.1重量%にして円柱管に入れ20℃で24時間放置した後の沈降部分の液全体に対する沈降体積割合(%)で表わす。

#### (4) 食塩水希釈の沈降体積割合

食塩水で希釈して微粒化セルロース系素材の濃度を同じく0.1重量%に、また食塩濃度が1重量%となるように調整して円柱管に入れ20℃で24時間放置した後の沈降部分の液全体に対する体積割合(%)で表わす。

#### 【0039】(5) 総合評価

離水も沈降も殆んどないものを○、実用上問題となる程度の離水、沈降のあるものを×として評価する。

#### 【0040】

【実施例1~6、比較例1~4】精製コットンリンターパルプを $15\text{kg}/\text{cm}^2$ 、40分間加圧蒸気処理を行い、次いで一気に圧力を開放して大気中に吐出させる操作、いわゆるスチームエクスプロージョン処理を施した。この処理パルプを充分水洗洗浄して水可溶性不純物を除去した後、固形分濃度15%の水スラリーとし、次いでアシザワ株式会社製商標パールミルにて湿式粉碎し、粉碎度の異なる微粒化セルロース懸濁液a及びbを得た。a及びbの積算体積50%粒径と $3\mu$ m以下の粒子の積算体積割合は夫々 $3.51\mu$ m、43.0%及び $0.32\mu$ m、98.8%であった。

【0041】次にaまたはbを2部、親水性高分子としてメチルセルロース3重量%水溶液1部とを混合し、本発明の微粒化セルロース懸濁液組成物を得た。使用のメチルセルロースの粘性指数は100(実施例1及び4)、400(実施例2及び5)、4000(実施例3及び6)を用いたが、比較として水及び粘性指数50のメチルセルロース水溶液を混合した組成物(比較例1、2及び3、4)も作成した。

【0042】安定性を評価し表1、表2の結果を得た。  
食塩が共存すると安定性が低下し、特に粉碎度を増して  
滑らかさを高度に得たbの場合は安定性低下が著しい  
が、粘性指数100以上の水溶性高分子を含有せしめた\*

\* 場合は、見事に安定性が回復した。また長時保存後も離  
水は見られなかった。

【0043】

【表1】

		比較例		実施例		
		1	2	1	2	3
組成内容	積算体積 50%の粒径 ( $\mu\text{m}$ )	3.51				
	3 $\mu\text{m}$ 以下の粒子 の積算体積割合 (%)	43.0				
	微粒化セルロース 系素材の含有量 (重量%)	10.0				
	親水性高分子の 粘性指数	—	50	100	400	4000
	親水性高分子の 含有量 (重量%)	0	1.0			
安定性評価	離水量(%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	水希釈の沈降体積 割合(%)	100	100	100	100	100
	食塩水希釈の沈降 体積割合(%)	32	60	100	100	100
	総合評価	×	×	○	○	○

【0044】

【表2】

		比較例		実施例		
		3	4	4	5	6
組成内容	積算体積 50%の粒径 ( $\mu\text{m}$ )	0.32				
	3 $\mu\text{m}$ 以下の粒子 の積算体積割合 (%)	98.8				
	微粒化セルロース 系素材の含有量 (重量%)	10.0				
	親水性高分子の 粘性指数	—	50	100	400	4000
	親水性高分子の 含有量 (重量%)	0	1.0			
安定性評価	離水量(%)	4.5	1.0	0.0	0.0	0.0
	水希釈の沈降体積 割合(%)	20	32	100	100	100
	食塩水希釈の沈降 体積割合(%)	18	25	99	100	100
	総合評価	×	×	○	○	○

【0045】

【実施例7～10、比較例5】実施例1～6のbを2部、親水性高分子であるヒドロキシプロピルメチルセルロース（信越化学株式会社製の商標メトロース90SH）の粘性指数100のものの各種濃度の水溶液1部を\*

\*混合し本発明の微粒化セルロース懸濁液組成物及び比較の組成物を得た。これらの安定性を評価し、親水性高分子の含有量と安定性の関係を調べ、表3の結果を得た。

【0046】

【表3】

		比較例	実施例			
		5	7	8	9	10
組成内容	積算体積 50%の粒径 ( $\mu\text{m}$ )	0.32				
	3 $\mu\text{m}$ 以下の粒子 の積算体積割合 (%)	98.8				
	微粒化セルロース 系素材の含有量 (重量%)	10.0				
	親水性高分子の 粘性指数	100				
	親水性高分子の 含有量 (重量%)	0.1	0.2	0.5	1.0	10.0
安定性評価	離水量(%)	4.5	1.0	0.0	0.0	0.0
	水希釈の沈降体積 割合(%)	80	99	100	100	100
	食塩水希釈の沈降 体積割合(%)	34	96	98	100	100
	総合評価	×	○	○	○	○

## 【0047】

【実施例11、比較例6】針葉樹サルファイト法溶解パ  
ルプ(N-DSP)を52℃で濃度18%の苛性ソーダ  
溶液に浸漬後圧搾してセルロース濃度33重量%のアル  
カリセルロースとした。これを酸素濃度50%の雰囲気  
で48℃で168時間アルカリ酸化分解し、次いで水洗  
洗浄を行ってアルカリ分を除去した後、加水してセルロ  
ース分濃度12.5%のスラリー状にした。このスラリ  
ーを70℃に加熱し粘性指数3000の親水性高分子で  
あるキサンタンガム(株式会社興人製商品名コージン)  
を濃度0.5重量%となるように添加溶解させた。

【0048】次いでアシザワ株式会社製商標パールミル  
でこのスラリーを湿式粉碎し、微粒化セルロース系素材  
とキサンタンガムと水とから成る本発明の微粒化セルロ  
ース懸濁液組成物を得た(実施例11)。この組成物中  
の微粒化セルロース系素材の積算体積50%の粒径は  
1.6 $\mu\text{m}$ 、3 $\mu\text{m}$ 以下の粒子の積算体積割合は72%  
であった。

【0049】比較としてキサンタンガムを添加溶解しな  
いで湿式粉碎を同様に行って、同じ粒径を有する微粒化  
セルロース系素材と水とから成る組成物を得た(比較例  
6)。得られた本発明の微粒化セルロース懸濁液組成物

及び比較例6の組成物を室温で45日保存後の離水量は  
0%及び3%発生した。また実施例11及び比較例6で  
得られた組成物を用いてノンオイルマヨネーズ様食用組  
成物を調製した。処方方は得られた二つの組成物を50  
部、水10部、醸造酢20部、食塩1部、卵黄12部、  
液糖5部、カラシ粉2部をホモジナイズ後、コロイドミ  
ルで均質化し、ノンオイルのマヨネーズ様食用組成物を  
得た。

【0050】得られたノンオイルマヨネーズ様食用組成  
物を30日間室温で保存後観察した結果、本発明の微粒  
化セルロース懸濁液組成物(実施例11)から調製した  
ものは変化が見られなかったのに対し、比較例6の組成  
物から調製したものは液の分離が発生しているのが観察  
された。

## 【0051】

【実施例12】実施例11のキサンタンガムの替りに粘  
性指数2800のグアガムを濃度1.5重量%となるよう  
に添加溶解させた以外は実施例11と同一手順により、  
微粒化セルロース懸濁液組成物を得た(実施例1  
2)。得られた組成物に含有される微粒化セルロース系  
素材の積算体積50%の粒径は4.3 $\mu\text{m}$ 、3 $\mu\text{m}$ 以下  
の粒子の積算体積割合は38%、微粒化セルロース系素



材の含有量12.5重量%、親水性高分子の含有量は、1.5重量%であり、この組成物を30日間保管したが離水現象は全く見られなかった。

# 【0052】

【実施例13～14、比較例7～8】実施例11の方法に従って調製されたセルロース系素材分濃度12.5%の水スラリーを湿式粉碎し、粉碎度の異なる微粒化セルロース懸濁液c及びdを得た。c及びdの積算体積50%粒径と3 $\mu$ m以下の粒子の積算体積割合は夫々、3.41 $\mu$ m、44.5%及び0.53 $\mu$ m、82.1%であった。

\*

		比較例	実施例	比較例	実施例
		7	1 3	8	1 4
組 成 内 容	積 算 体 積 5 0 % の 粒 径 ( μ m )	3 . 4 1		0 . 5 3	
	3 μ m 以下の粒子 の 積 算 体 積 割 合 ( % )	4 4 . 5		8 2 . 1	
	微粒化セルロース 系 累 材 の 含 有 量 ( 重 量 % )	1 2 . 4			
	親水性高分子の 粘 性 指 数	—	3 0 0	—	3 0 0
	親水性高分子の 含 有 量 ( 重 量 % )	0	1 . 0	0	1 . 0
安 定 性 評 価	離 水 量 ( % )	0 . 0	0 . 0	0 . 0	0 . 0
	加 速 離 水 量 ( % )	2 9	0	2 6	0
	水希釈の沈降体積 割 合 ( % )	9 0	1 0 0	9 0	1 0 0
	食塩水希釈の沈降 体 積 割 合 ( % )	1 3	9 5	1 4	9 3
総 合 評 価		×	○	×	○

# 【0056】

【実施例15～16、比較例9～10】実施例13～14の方法に従って調製された微粒化セルロース懸濁液c及びdを16部、水を84部、親水性高分子としてカルボキシメチルセルロースナトリウム塩の粘性指数300のもの0.16部とを夫々に混合し、本発明の微粒化セルロース懸濁液組成物(実施例15及び16)を得た。比較として水を混合した組成物(比較例9及び10)も※

\*【0053】次に、c及びdを99部、親水性高分子としてカルボキシメチルセルロースナトリウム塩の粘性指数300のもの1部とを夫々に混合し、本発明の微粒化セルロース懸濁液組成物(実施例13及び14)を得た。比較として水を混合した組成物(比較例7及び8)も作成した。安定性を評価し表4の結果を得た。

【0054】30日間室温放置後の離水及び加速時の離水は、ともに見られなかった。

# 【0055】

## 【表4】

※作成した。

【0057】安定性を評価し表5の結果を得た。30日間室温放置後の離水及び加速時の離水は、ともに見られなかった。親水性高分子の含有量は、0.16重量%でもよいことが分かる。

# 【0058】

## 【表5】

		比較例	実施例	比較例	実施例
		9	1 5	1 0	1 6
組 成 内 容	積 算 体 積 5 0 % の 粒 径 ( μ m )	3 . 4 1		0 . 5 3	
	3 μ m 以下の粒子 の 積 算 体 積 割 合 ( % )	4 4 . 5		8 2 . 1	
	微粒化セルロース 系 素 材 の 含 有 量 ( 重 量 % )	2 . 0			
	親水性高分子の 粘 性 指 数	—	3 0 0	—	3 0 0
	親水性高分子の 含 有 量 ( 重 量 % )	0	0. 1 6	0	0. 1 6
安 定 性 評 価	離 水 量 ( % )	1 8	0. 0	1 8	0. 0
	加 速 離 水 量 ( % )	8 9	0	8 8	0
	水希釈の沈降体積 割 合 ( % )	9 0	1 0 0	9 5	1 0 0
	食塩水希釈の沈降 体 積 割 合 ( % )	1 3	9 5	1 4	9 4
総 合 評 価		×	○	×	○

## 【0059】

【発明の効果】本発明の微粒化セルロース懸濁液組成物は、微粒化セルロース系素材の懸濁液の長期保存後の離水現象による商品価値の低下を防止することができ、かつ塩類と併用して利用されたときに起きる安定性の低下をもおさえることが可能である。

## 【図面の簡単な説明】

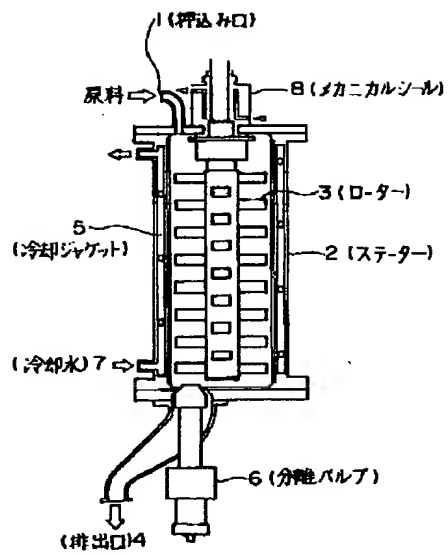
【図1】本発明の微粒化セルロース懸濁液組成物の製造に用いられる、媒体攪拌湿式粉碎装置の一例を模式的に示す断面図。

## \* 【符号の説明】

- 1 押し込み口
- 2 スターター (容器)
- 3 ローター (回転翼)
- 4 排出口
- 5 冷却ジャケット
- 6 分離バルブ
- 7 冷却水
- 8 メカニカルシール

\*

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

A 6 1 K 47/38

// C 0 9 D 101/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 7433-4C

P C T

7415-4J